

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-029987

(43)Date of publication of application : 02.02.1996

(51)Int.Cl.

G03F 7/075

G03F 7/075

G03F 7/004

G03F 7/029

G03F 7/26

H01L 21/027

(21)Application number : 06-187885

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 19.07.1994

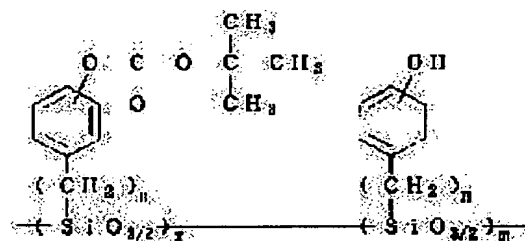
(72)Inventor : TANAKA HARUYORI
KAWAI YOSHIO
NAKAMURA JIRO
MATSUDA KOREHITO

(54) POSITIVE TYPE SILICONE RESIST MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the chemical amplification type silicone group positive resist material, which has high sensitivity, high resolution and the excellent process application.

CONSTITUTION: The positive type silicone resist material includes polymer (A) expressed with an expression ($x+m=1$, $x \neq 0$, $n:1-3$), onium salt (B) and the nitrogen contained compound (C). Furthermore, it can contain ladder type polysiloxane (D). Aromatic amine is a desirable example of (C).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.01.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-29987

(43)公開日 平成8年(1996)2月2日

| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| G 0 3 F | 7/075 | 5 1 1 | | |
| | | 5 2 1 | | |
| | 7/004 | 5 0 1 | | |
| | 7/029 | | | |

H 0 1 L 21/ 30

5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-187885

(22)出願日 平成6年(1994)7月19日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72)発明者 田中 啓順

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 河合 義夫

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 中村 二郎

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

最終頁に続く

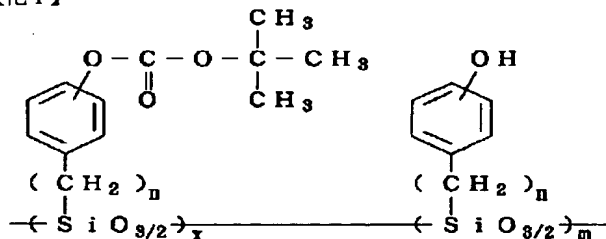
(54)【発明の名称】 ポジ型シリコンレジスト材料

(57)【要約】

【目的】 高感度、高解像性、プロセス適用性に優れた化学増幅型シリコン系ポジレジスト材料を提供する。

【構成】 一般式(化1)：

【化1】

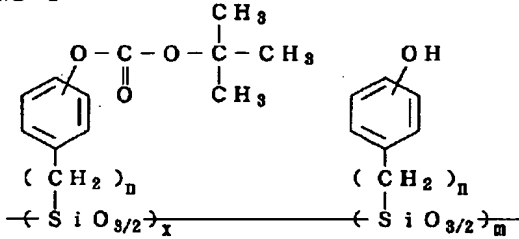


($x+m=1$ 、 $x \neq 0$ 、 $n:1 \sim 3$)で表されるシリコンポリマー(A)、オニウム塩(B)、及び窒素含有化合物(C)を含有するポジ型シリコンレジスト材料。更にラダー型ポリシロキサン(D)を含有していてもよい。(C)の好例には芳香族アミンがある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(化1)：

【化1】



(式中 x 、 m は $x+m=1$ となる数であり、 x が 0 になることはない。また n は 1~3 の正の整数である) で表されるシリコンポリマー (A)、オニウム塩 (B) の 2 成分を含む、アルカリ水溶液で現像可能な高エネルギー線感応ポジ型レジスト材料において、窒素含有化合物 (C) が添加されていることを特徴とするポジ型シリコンレジスト材料。

【請求項2】 請求項1に記載のレジスト材料が、ラダー型ポリシロキサン (D) も添加されているものであることを特徴とするポジ型シリコンレジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、遠紫外線、電子線や X 線等の高エネルギー線に対して高い感度を有し、アルカリ水溶液で現像することによりパターンを形成できる、微細加工技術に適したポジ型レジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 LSI の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているが、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近付きつつある。g 線 (436nm) 若しくは i 線 (365nm) を光源とする光露光では、おおよそ 0.5 μ m のパターンルールが限界とされており、これを用いて製作した LSI の集積度は、16M ビット DRAM 相当までとなる。しかし、LSI の試作は既にこの段階にまできており、更なる微細化技術の開発が急務となっている。このような背景により、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィが有望視されている。遠紫外線リソグラフィは、0.3~0.4 μ m の加工も可能であり、光吸収の小さいレジストを用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有するパターンの形成が可能である。また、一括にパターンを転写することができるために、電子線リソグラフィよりもスループットの点で有利である。近年、遠紫外線の光源として高輝度な KrF エキシマレーザを利用する段になり、量産技術として用いられるには、光吸収が小さく、そして高感度なレジスト材料が要望されている。近年開発された、酸を触媒として化学増幅 (chemical amplification) を行うレジスト材料 (例えば、リユー (Liu) ら、ジャ

ーナル オブ バキュームサイエンス アンド テクノロジー (J. Vac. Sci. Technol.)、第 B 6 巻、第 379 頁 (1988) は、従来の高感度レジストと同等以上の感度を有し、しかも解像性が高く、ドライエッチング耐性も高い、優れた特徴を有する。そのため、遠紫外線リソグラフィには特に有望なレジスト材料である。ネガ型レジストとしてはシプリー (Shipley) 社が、ノボラック樹脂とメラミン化合物と酸発生剤からなる 3 成分化学増幅レジスト (商品名 SAL601ER7) を既に商品化している。しかし、化学増幅系のポジ型レジストはいまだ商品化されたものはない。LSI の製造工程上、配線やゲート形成などはネガ型レジストで対応できるが、コンタクトホール形成は、ネガ型レジストを用いたのではカブリやすいために微細な加工はむずかしく、ポジ型レジストがはるかに適している。そのため、高性能なポジ型レジストが強く要望されている。従来、イトー (Ito) らは、ポリヒドロキシシチレンの OH 基を t-ブトキシカルボニル基 (tBoc 基) で保護した PBOCST という樹脂に、オニウム塩を加えてポジ型の化学増幅レジストを開発している。しかし、用いているオニウム塩は金属成分としてアンチモンを含む [参考文献：ポリマース イン エレクトロニクス、ACS シンポジウム シリーズ (Polymers in Electronics, ACS Symposium Series) 第 242 回 (アメリカ化学会、ワシントン DC、1984)、第 11 頁]。基板への汚染を避けるために、一般的には、レジスト材料中の金属成分は嫌われる。そのために PBOCST レジストはプロセス上好ましいものではない。上野らはポリ (p-スチレンオキシテトラヒドロピラニル) を主成分とし、酸発生剤を加えた遠紫外線ポジ型レジストを発表している (参考：第 36 回応用物理学会関連連合講演会、1989 年、1p-k-7)。化学増幅レジストは高感度で高解像性であることが知られているが、微細な高アスペクト比のパターンを高精度に形成することはパターンの機械的強度から困難であった。段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するには 2 層レジスト法が優れているが、化学増幅型のシリコン系ポジレジストはない。アルカリ現像するためにはヒドロキシ基やカルボキシル基などの親水性基を有するシリコン系ポリマーが必要になるが、この材料は酸により架橋反応を生ずるため、化学増幅型ポジレジストへの適用は困難であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 以上説明したように、ノボラック樹脂やポリヒドロキシシチレンをベース樹脂とした、遠紫外線、電子線及び X 線に感度を有する化学増幅系ポジ型レジストは、従来数多く発表されているが、いずれも単層レジストであり、いまだ基板段差の問題、基板からの光反射による定在波の問題、高アスペクト比のパターン形成が困難の問題があり、実用に供することがむずかしいのが現状である。本発明の目的は、2 層

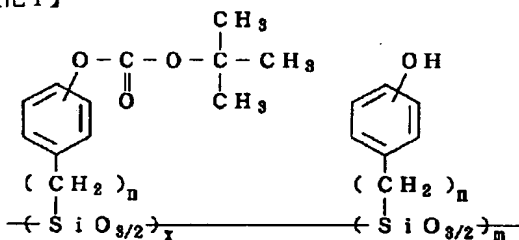
レジスト材料であり、高感度、高解像性、プロセス適用性に優れた化学増幅型シリコン系ポジレジスト材料を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明はポジ型シリコンレジスト材料に関する発明であって、下記一般式(化1)：

【0005】

【化1】



【0006】(式中x、mはx+m=1となる数であり、xが0になることはない。またnは1~3の正の整数である)で表されるシリコンポリマー(A)、オニウム塩(B)の2成分を含む、アルカリ水溶液で現像可能な高エネルギー線感応ポジ型レジスト材料において、窒素含有化合物(C)が添加されていることを特徴とする。また、更にラダー型ポリシロキサン(D)が添加されていてもよい。

【0007】オニウム塩(B)としては、下記式(化2)~(化7)：

【化2】 $(C_6H_5)_2I^+O_3SCF_3$

【化3】 $(C_6H_5)_3S^+O_3SCF_3$

【化4】 $(C_6H_5SC_6H_4)(C_6H_5)_2S^+O_3SCF_3$

【化5】 $(C_6H_5)_2I^+O_3S\phi CH_3$

【化6】 $(t-C_4H_9-C_6H_4)_2I^+O_3SCF_3$

【化7】 $(t-C_4H_9-OC_6H_4)(C_6H_5)_2S^+O_3SCF_3$

【0008】で表される化合物が知られている。しかし、式(化2)はエチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、メトキシ-2-プロパノール等のレジストの塗布に好適な溶媒に対して溶解性が低いため、レジスト中に適量を混合することが困難であった。これに対しトルエンスルホネート、式(化5)はレジスト塗布溶媒に対する溶解性が優れる。式(化3)の溶解性は比較的良好だが、これを用いて3成分レジストを作製すると、溶解阻害剤の種類によらず、 $1\sim 4\mu C/cm^2$ の露光量で膜減りするものの、露光部が完全に溶解する前にネガ反転してしまい、ポジ型にはならなかった。このようなネガ反転に関しては、シュレゲルらも公表しており(参考文献；前述)、トリフルオロメタンスルホネート系のオニウム塩はtBOC系溶解阻害剤を含む3成分ポジ型レジ

ストには有用でないことが、これまでの常識であった。上記式中他のオニウム塩はいずれも有効であった。

【0009】従来、化学増幅レジスト用酸発生剤で最も実用性のあるオニウム塩は、芳香族スルホニウム塩であるとされている(参考；笈川ら、第37回応用物理学会関連連合講演会、1990年、28p-PD-2)。しかし、上述したように、トリフルオロメタンスルホン酸のスルホニウム塩は、レジスト塗布溶媒に対する溶解性が悪い、ポジネガ反転を生じ易いなどの問題があり、実用に供さないものがある。本発明者らは、有機のオニウム塩で、レジスト塗布溶媒への溶解性が高く、ポジネガ反転の生じないポジ型特性を示す酸発生剤を鋭意検討した。その結果、ビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、式(化6)が良好な特性を示すことを見出した。これは結晶性で再結晶により精製することができ、酢酸エトキシエチルに代表されるレジスト塗布溶媒への溶解性がよい。また、一般式(化1)のシリコンポリマーとの相溶性も良く、30kVの加速電圧で電子線描画を行うと、多くのtBOC溶解阻害基に対して、良好な酸発生剤として機能し、 D_0 感度が $3\sim 20\mu C/cm^2$ 程度になり、少なくとも $72\mu C/cm^2$ まではポジネガ反転しなかった。本発明のレジストにおける式(化6)の含量は0.5~15wt%が好適である。0.5%未満でもポジ型のレジスト特性を示すが感度が低い。酸発生剤の含量が増加すると、レジスト感度は高感度化する傾向を示し、コントラスト(γ)は向上した。15%より多くてもポジ型のレジスト特性を示すが、含量の増加による更なる高感度化が期待できないこと、式(化6)は高価な試薬であること、レジスト内の低分子成分の増加はレジスト膜の機械的強度を低下させること、等により式(化6)の含量は15%以下が好適である。トリフルオロメタンスルホネート系オニウム塩式(化3)、(化4)も有効であるが、パタン断面形状が逆テーパになる問題があった。その他、トリフルオロメタンスルホネート系オニウム塩で有効なものはフェニル基にt-ブチルオキシ基を有するもの式(化7)であった。

【0010】本発明のレジスト材料は、上記オニウム塩(B)と同時に窒素含有化合物(C)が添加されていることが特徴で、化学増幅型レジストの問題であるポストエクスポージャーディレー(PED)の問題を解決できることを見出した。PEDの問題は、露光後大気中のアミン成分や水などの不純物がレジスト表面から拡散し、膜中に不純物の分布を生じることにより起こる。特に表面において不純物により酸が失活しやすいため、パタン形状が“T-トップ”になる。窒素化合物をレジストに添加することにより不純物の影響を受けにくくできる。

【0011】窒素化合物としてはN-メチルアニリン、トルイジン、N-メチルピロリドンなど室温で液体のものと、アミノ安息香酸、フェニレンジアミンなど室温で

固体のものがある。液体のものは概して沸点が低い
ため、レジストのプリベークの時に蒸発し、有効に働か
ない場合がある。このため、この中では *o*-アミノ安息香
酸、*m*-アミノ安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、*o*-フ
ェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェ
ニレンジアミン、ジフェニルアミンが好ましく使用でき
る。トリフェニルアミンは有効でなかった。

【0012】本発明によるところのレジスト材料は、一
般式(化1)で表されるシリコンポリマーとオニウム
塩からなる2成分系レジストとして使用できるばかりで
なく、必要に応じてラダー型ポリシロキサンを添加した
3成分系レジストとしても使用できる。ポリシロキサン
は酸素プラズマエッチング耐性に優れていることが知ら
れているが、本発明のレジスト材料との相溶性に問題が
あり多くを添加することが困難であった。これに対し、
ラダー型ポリシロキサン(ポリシルセスキオキサン)は
レジストとの相溶性が良く、レジストに20重量%添加
しても相分離を起こすことなくパタン形成が可能であ
った。また、酸素プラズマエッチング耐性は大幅に改善
されレジスト膜厚が0.2 μ mの薄膜でもノボラック系下
層レジストを2 μ m厚さ精度良くエッチングできる。ラ
ダー型ポリシロキサンは側鎖がメチル基とフェニル基の
もの、あるいは両方が同じ主鎖に導入されたものが使用
できる。露光による架橋の生じるものはポジレジストに
好ましくない。ラダー型ポリシロキサンの含量は、40
wt%以下がよい。40%より多くては、レジストの酸
素プラズマ耐性が著しく向上するが、レジスト特性が悪
くなりポジレジストとして使用できなくなる。

【0013】一般式(化1)で表されるシリコンポリ
マーは KrF エキシマレーザに対する吸収が小さいので
使用することとしたが、式中の x が小さい場合、溶解阻
害効果が小さいため、阻害剤を添加することが必要不可
欠となる。 x が大きくなるとポリマーのアルカリ溶解性
が低下するため、阻害剤は不要となる。 x は0.05~
0.5が好ましい。0.05未満では溶解阻害効果が小さく、
0.5超ではシリコン含有量低下に伴い、酸素プラ
ズマエッチング耐性が低下する問題がある。0.5超
ではアルカリ水溶液への溶解性が極度に低下するため、
一般に使用されている現像液では感度が極度に低下す
る。なお、OH基の $tBoc$ 化はペプチド合成では良く
用いられる官能基の保護方法であり、ピリジン溶液中で
二炭酸ジ-*t*-ブチルと反応させることにより簡単に行う
ことができる。

【0014】本発明のレジストを用いたパタン形成は以
下のようにして行うことができる。まず、シリコン基板
上に下層レジストとして厚い有機ポリマー層を形成した
のち、本発明のレジストの溶液をその上にスピン塗布
し、プリベークを行い、高エネルギー線を照射する。こ
の際、酸発生剤が分解して酸を生成する。PEBを行う
ことにより、酸を触媒として $tBoc$ 基が分解し、溶解

阻害効果が消失する。アルカリ水溶液で現像し、水でリ
ンスすることによりポジ型パタンを下層レジスト上に形
成できる。下層レジストはノボラック樹脂系ポジ型フォ
トリレジストを使用でき、基板上に塗布したのち、200
℃で1時間ハードベイクすることにより、シリコン系
レジストとのインターミキシングを防ぐことができる。

【0015】以下、一般式(化1)で表される化合物の
うちのいくつかの物の製造例を合成例1及び2により示
す。

【0016】合成例1

ポリヒドロキシフェニルアルキルシルセスキオキサンの
合成

a) *o*-ヒドロキシフェニルプロピルシルセスキオキサ
ン

反応器に600mlの水を仕込み30℃でかくはんしなが
ら *o*-メトキシフェニルプロピルトリクロロシラン28
3.5g(1mole)及び300mlトルエンの混合液を2
時間で滴下、加水分解した。分液操作により水層を除去
したのち、有機層をエバポレータにより溶媒留去した。
その濃縮液を減圧下200℃で2時間加熱し、重合させ
た。重合物にアセトニトリル200gを加えて溶解し、
その溶液中に60℃以下でトリメチルシリルアイオダイ
ド240gを滴下し、60℃で10時間反応させた。反
応終了後水200gを加えて加水分解したのち、デカン
トによりポリマー層を得た。そのポリマー層を真空乾燥
することにより、ポリ *o*-ヒドロキシフェニルプロピル
シルセスキオキサン192gが得られた。

b) *p*-ヒドロキシフェニルエチルシルセスキオキサ
ン

a) の *o*-メトキシフェニルプロピルトリクロロシラン
の代りに *p*-メトキシフェニルエチルトリクロロシラン
を使用した他は合成例1a)と同様に行ったところ、ポリ
p-ヒドロキシフェニルエチルシルセスキオキサンが
186g得られた。

c) *p*-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサ
ン

o-メトキシフェニルプロピルトリクロロシランの代り
に *p*-エトキシベンジルトリクロロシランを使用した他
は合成例1a)と同様に行ったところ、ポリ *p*-ヒドロ
キシベンジルシルセスキオキサンが165g得られた。

【0017】合成例2

ポリヒドロキシフェニルアルキルシルセスキオキサンの
t-ブチルカーボネート化

ポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサン〔合成例1
c)〕7gをピリジン40mlに溶解させ45℃でかくはん
しながら二炭酸ジ-*t*-ブチルを1g(約20mole
%)添加した。添加と同時にガスが発生するが、 N_2 気
流中で1時間反応させた。濃塩酸20gを含む水1リッ
トルに反応液を滴下し、白色の沈殿を得た。ろ過したの
ち、アセトン50mlに沈殿を溶解させ、水1リットルに
滴下した。沈殿をろ過したのち、40℃以下で真空乾燥
したところ、*t*-ブチルカーボネート化された、ポリヒ

ドロキシベンジルシルセスキオキサンが7 g得られた。

【0018】

【実施例】本発明を以下の実施例でより具体的に説明す

ベース樹脂（合成例2）

ビス（*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロ

メタンスルホネート

o-アミノ安息香酸

1-エトキシ-2-プロパノール

からなるレジスト溶液をシリコン基板に2000rpmでスピンドットし、ホットプレート上にて85℃で1分間プリベークした。膜厚は0.4μmであった。KrFエキシマレーザあるいは加速電圧30kVの電子線で描画したのち、85℃で2分間PEBを行った。2.4%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）の水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。ポジ型の特性を示し、D₀感度は8μC/cm²であった。電子線に代えて、遠紫外線であるKrFエキシマレーザ光（波長248nm）で評価した場合のD₀感度は25mJ/cm²であった。PEBを85℃で5分間行った場合は、電子線感度は5.5μC/cm²であった。ここで用いたベース樹脂は、現像液に対して35nm/sの溶解速度を示した。本レジストは未露光部は約1.5nm/sの溶解速度を有し、露光部はPEB後、23nm/sの溶解速度を有した。KrFエキシマレーザ露光では、0.25μmライン&スペースパターンやホールパタ

表 1

るが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0019】実施例1

96重量部

4重量部

0.6重量部

700重量部

ンが解像し、垂直な側壁を持つパターンが形成できた。また、電子線描画では0.1μmが解像した。また、露光後大気中30分間放置した後熱処理（PEB）しても、レジスト特性に変化は認められなかった。

【0020】実施例2～9

実施例1における窒素含有化合物*o*-アミノ安息香酸に代えて、下記表1に示す窒素含有化合物を使用し、実施例1と同様の方法でKrFレジスト特性を評価した。解像性については、いずれも0.25μm幅のパターンをKrFエキシマレーザで分離解像できた。また、*N*-メチルピロリドンあるいはアニリン以外はPEDの問題もないことが確認された。*N*-メチルピロリドンとアニリンは露光後30分間放置すると“T-トップ”形状になることが確認されたが、程度は前者の方が優れていた。

【0021】

【表1】

| 実施例 | 窒素含有化合物 | 感 度 mJ/cm ² |
|-----|---------------------|---------------------------|
| 1 | <i>o</i> -アミノ安息香酸 | 25 |
| 2 | <i>m</i> -アミノ安息香酸 | 25 |
| 3 | <i>p</i> -アミノ安息香酸 | 25 |
| 4 | <i>o</i> -フェニレンジアミン | 25 |
| 5 | <i>m</i> -フェニレンジアミン | 30 |
| 6 | <i>p</i> -フェニレンジアミン | 40 |
| 7 | ジフェニルアミン | 25 |
| 8 | <i>N</i> -メチルピロリドン | 20 |
| 9 | アニリン | 15 |

【0022】実施例10

実施例1のヨードニウム塩ビス（*t*-ブチルフェニル）ヨ

ドニウムトリフルオロメタンスルホネートに代えて、ジフェニル（*t*-ブチルオキシフェニル）スルホニウムト

リフルオロメタンスルホネートを用いて、実施例1と同様の方法でレジスト特性を評価した。実施例1と同じレジスト特性が得られた。

【0023】実施例11～13

ベース樹脂、オニウム塩（実施例1と同じ）を含むレジスト溶液を用い、各成分の分率を変えて、KrFエキシマレーザによるレジスト特性を検討した。下記表2に結

表 2

| 実施例 | ベース樹脂 | オニウム塩 | D ₀ mJ/cm ² |
|-----|-------|-------|-----------------------------------|
| 11 | 90 | 10 | 15 |
| 12 | 93 | 7 | 20 |
| 13 | 97 | 3 | 30 |

【0025】実施例14

ベース樹脂（合成例2）

82重量部

ポリメチルシルセスキオキサン

14重量部

ビス（*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフル

オロメタンスルホネート

4重量部

o-アミノ安息香酸

0.6重量部

2-エトキシプロパノール

1000重量部

からなるレジスト溶液をシリコン基板に3000rpmでスピン塗布し、ホットプレート上にて85℃で1分間プリベークした。膜厚は0.2μmであった。KrFエキシマレーザあるいは加速電圧30kVの電子線で描画したのち、85℃で2分間PEBを行った。2.4%のTMAHの水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。ポジ型の特性を示し、D₀感度は10μC/cm²であった。電子線に代えて、遠紫外線であるKrFエキシマレーザ光（波長248nm）で評価した場合のD₀感度は35mJ/cm²であった。KrFエキシマレーザ露光では、0.25μmライン&スペースパターンやホールパターンが解像し、垂直な側壁を持つパターンが形成できた。また、電子線描画では0.1μmが解像した。PEDの問題のないことが確認され、酸素プラズマエッチング速度の選択比はラダー型ポリシロキサン添加により40から50に改善された。

【0026】実施例15及び16

実施例1のベース樹脂に代えて、o-ヒドロキシフェニルプロピルシルセスキオキサン〔合成例1a）〕を合成例2と同様の方法でtBOC化したもの（実施例15）、p-ヒドロキシフェニルエチルシルセスキオキサン〔合成例1b）〕を合成例2と同様の方法でtBOC化したもの（実施例16）を用いて、実施例1と同様にレジスト溶液を調整した。実施例1と同様の方法でレジスト特性を評価した結果、いずれも同じ感度、解像性であった。

【0027】実施例17

シリコンウェハに下層レジストとしてOFPR800

果を示す。基本的には、85℃で2分間PEBし、現像は2.4%TMAH水溶液を用いて1分間行った。いずれも、0.25μm幅のパターンが解像できた。PEDの問題もないことが確認された。

【0024】

【表2】

（東京応化社製）を2μmの厚さに塗布し、200℃で1時間加熱し、硬化させた。この下層レジストの上に実施例1のレジストを実施例1と同様の方法で約0.4μm厚さで塗布し、プリベークした。実施例1と同様に電子線あるいはKrFエキシマレーザで露光及び現像し、パターンを下層レジスト上に形成した。その後、平行平板型スパッタエッチング装置で酸素ガスをエッチャントガスとしてエッチングを行った。下層レジスト上のエッチング速度が150nm/minであるのに対し実施例1の組成のレジストは3nm/min以下であった。15分間エッチングすることにより、レジストに覆われていない部分の下層レジストは完全に消失し、2μm以上の厚さの2層レジストパターンが形成できた。KrF露光では0.25μm、電子線露光では0.1μmのパターンが高アスペクト比で形成できた。このエッチング条件を以下に示す。

ガス流量：50SCCM,

ガス圧：1.3Pa

rfパワー：50W,

dcバイアス：450V

【0028】

【発明の効果】本発明により得られるポジ型シリコンレジストは、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、酸素プラズマエッチング耐性に優れている。また、窒素化合物を添加しているため、微細なパターンが精度良く形成できる。このため、下層レジスト上に本発明のレジストを塗布した2層レジストは微細なパターンを高アスペクト比で形成できる特徴を有する。これらより、特に電子線や遠紫外線による微細加工に有用である。特にKrFエキシマレーザの露光波長での吸収が小さいため、微細

でしかも基板に対し垂直なパタンを容易に形成できる特徴がある。

フロントページの続き

| | | | | |
|----------------------------|-------|--------|-----|--------|
| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| G 0 3 F 7/26 | 5 1 1 | | | |
| H 0 1 L 21/027 | | | | |

(72) 発明者 松田 維人
東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日
本電信電話株式会社内